

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040840

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

---

(51)Int.Cl. C07C 69/533  
C07C 69/003  
C07C 69/013  
C07C 69/54  
C08F220/24

---

(21)Application number : 2001-222530 (71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

TOSOH F-TECH INC

(22)Date of filing : 24.07.2001

(72)Inventor : MIYAZAWA SATORU  
MAEDA KAZUHIKO  
TOKUHISA KENJI  
ARAI SHOJI

---

## (54) FLUORINE-CONTAINING POLYMERIZABLE MONOMER AND POLYMER USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new polymerizable monomer, to provide a polymer which uses the monomer, and has a high fluorine content, high transparency in a wide wavelength region from vacuum UV light to an optical communication region, a high adhering property to substrates, and a high film-forming property, and further to provide a reflection-preventing material, an optical device material and a resist material coated with the polymer.

**SOLUTION:** The new fluorine-containing acrylate monomer as specific compounds containing high fluorine contents and hydroxyl groups, the polymer using the monomers, the reflection-preventing material, the optical device material and the resist material using the polymer are provided.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-40840

(P2003-40840A)

(43)公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

|                          |      |                |                              |
|--------------------------|------|----------------|------------------------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | マーク- <sup>7</sup> (参考)       |
| C 0 7 C 69/533           |      | C 0 7 C 69/533 | 4 H 0 6                      |
| 69/003                   |      | 69/003         | C 4 J 1 0 0                  |
| 69/013                   |      | 69/013         | C                            |
| 69/54                    |      | 69/54          |                              |
| C 0 8 F 220/24           |      | C 0 8 F 220/24 | 審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 15 頁) |

|          |                             |   |
|----------|-----------------------------|---|
| (21)出願番号 | 特願2001-222530(P2001-222530) | (71)出願人 000002200<br>セントラル硝子株式会社<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 |
| (22)出願日  | 平成13年7月24日 (2001.7.24)      | (71)出願人 591180358<br>東ソー・エフテック株式会社<br>東京都中央区京橋三丁目2番4号 |
|          |                             | (72)発明者 宮澤 覧<br>埼玉県川越市今福中合2305番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内    |
|          |                             | (74)代理人 100108671<br>弁理士 西 繁之                         |

最終頁に続く

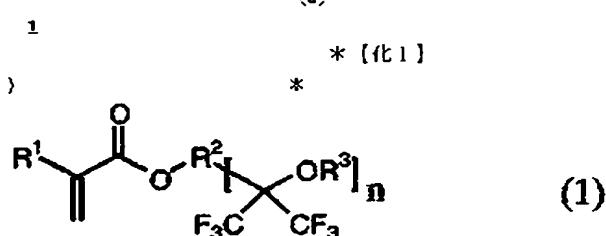
(54)【発明の名称】 含フッ素重合性单量体およびそれを用いた高分子化合物

## (57)【要約】

【課題】 高いフッ素含量を有しながら、幅広い波長領域にいたるまで高い透明性を有し、かつ基板への密着性や高い成膜性を併せ持つ新規な重合性单量体およびそれを用いた高分子化合物。さらにはその高分子化合物をコーティングした反射防止材料、光デバイス材料、レジスト材料を提供する。

【解決手段】 高いフッ素含量とヒドロキシ基を含有させた特定の化合物として一連の新規な含フッ素アクリレート試導体およびそれらの单量体を用いた高分子化合物。さらにその高分子化合物を用いた反射防止材料、光デバイス材料、レジスト材料。

【特許請求の範囲】  
【請求項 1】 一般式 (1)



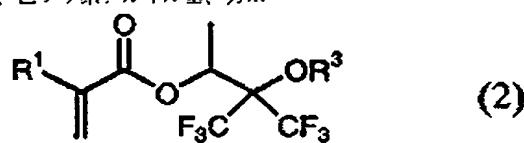
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基を表し、R<sup>2</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素化されていてもよい。R<sup>3</sup>は水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳※

特開2003-40840  
2

※ 香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニル等の結合を含んでも良い。また、nは1~2の整数を表す。) で表される重合性单置体。

【請求項 2】 一般式 (2)

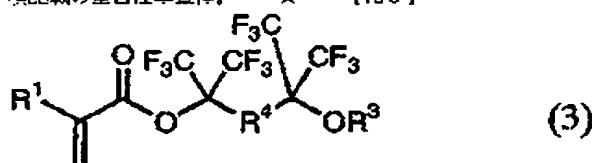
【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は一般式 (1) における意味と同じ。) で表される請求項 1 項記載の重合性单置体。

★ 【請求項 3】 一般式 (3)

★ 【化 3】

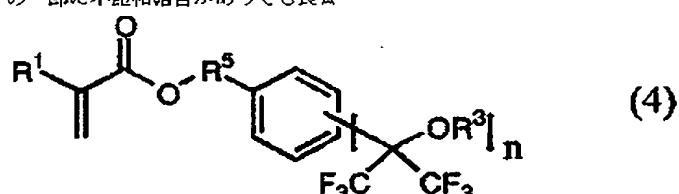


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は一般式 (1) における意味と同じ。R<sup>2</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、酸素原子またはハロゲン原子を有しても良いアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部に不飽和結合があつても良☆

☆いし、またフッ素化されていても良い。) で表される請求項 1 項記載の重合性单置体。

【請求項 4】 一般式 (4)

【化 4】

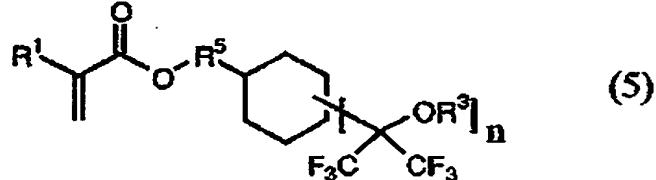


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は一般式 (1) における意味と同じ。またR<sup>2</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基 (炭素数4~5) を表す。また、nは1~2の整数を表す。)

◆す。) で表される請求項 1 項記載の重合性单置体。

【請求項 5】 一般式 (5)

【化 5】



(3)

特開2003-40840

4

3  
 (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、nは一般式(4)における意味と同じ。)で表される請求項1項記載の重合性单置体。

【請求項6】 R<sup>1</sup>がトリフルオロメチル基である請求項1～5項のいずれかに記載の重合性单置体。

【請求項7】 R<sup>1</sup>がノナフルオロ-1-ブチル(C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>)基である請求項1～5項のいずれかに記載の重合性单置体。

【請求項8】 請求項1～7項のいずれかに記載の重合性单置体を用いて重合または共重合された高分子化合物。

【請求項9】 共重合成分として、少なくとも、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた一種以上の单置体と共重合されることを特徴とする請求項8記載の高分子化合物。

【請求項10】 請求項8または9記載の高分子化合物を用いた反射防止材料、光デバイス材料またはレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の構造を有するヒドロキシ基またはそれを保護または修飾した置換基を有する新規な含フッ素单置体、またはそれを用いて重合または共重合した高分子化合物、さらにその高分子化合物を用いた反射防止材料、感光性コーティング材料またはレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誇音性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用または開発が続けられている。特に、コーティング用途に関して言えば、低屈折率性と可視光の透明性を応用した反射防止膜、高波長帯(光通信波長帯)での透明性を応用した光デバイス、紫外線領域(特に真空紫外波長域)での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。これらの応用分野において共通の高分子

\*子設計としては、できるだけ多くのフッ素を導入することで各使用波長での透明性を実現しつつ、基板への密着性、高いガラス転移点(硬度)を実現させようとするものである。しかしながら、材料設計としてフッ素含有量を高める工夫により各波長での透明性を高めることは種々提案されているが、フッ素含有单置体そのものに同時に親水性、密着性を高める工夫や高Tgを得る工夫をしている例は少ない。最近になって、特に真空紫外線領域の次世代F<sub>2</sub>レジスト分野においてヒドロキシ基含有のフッ素系スチレンやヒドロキシ基含有のフッ素系ノルボルネン化合物が発表されたことで、フッ素を含有し、かつヒドロキシ基の極性を共存させる考え方を見られるようになってきた。しかしながら、まだまだ反射防止膜に必要とされる十分な低屈折率が得られてなく、または光通信波長での透明性も十分でなく、または紫外線での透明性とエッチング耐性の両立が不十分であったりと改善するべき要因は多く存在している。したがってこれら既存の化合物が発揮しうる機能は必ずしも充分ではなく、更に優れた高分子化合物を与え得る新規な单置体あるいはその原料の創出が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、高いフッ素含有を有しながら、同一分子内に極性基を持たせてことで、幅広い波長領域すなわち真空紫外線から光通信波長域にいたるまで高い透明性を有し、かつ基板への密着性や高い成膜性を併せ持つ新規な重合性单置体およびそれを用いた高分子化合物、さらにはその高分子化合物をコーティングした反射防止材料、光デバイス材料、レジスト材料を提供することにある。

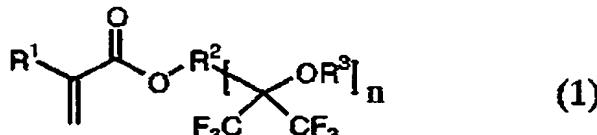
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、工業的にも使いやすいとされるアクリル系の单置体であって、高いフッ素含有とヒドロキシ基を含有させた特定の化合物として一連の新規な含フッ素アクリレート誘導体およびそれらの单置体を用いた高分子化合物を合成し、本発明を完成するに至った。ただしヒドロキシ基は下記のR<sup>1</sup>で説明する置換基で保護または修飾することが可能である。

【0005】 すなわち本発明は、一般式(1)

【0006】

【化6】



【0007】 (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基を表し、R<sup>2</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有する

アルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素化されていてもよい。R<sup>3</sup>は水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素ア

(4)

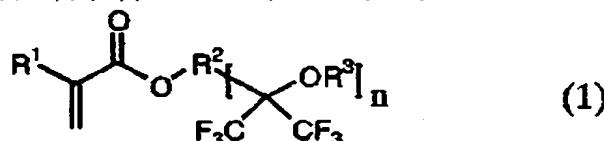
特開2003-40840

5

ルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニル等の結合を含んでも良い。また、nは1～2の整数を表す。)で表される重合性单置体と、それを用いて重合または共重合した高分子化合物である。さらに本発明は、それを用いた反射防止材料、光デバイス材料、レジスト材料である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細\*



【0011】本発明の一般式(1)に使用できるR<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基であれば特に制限なく使用することができる。好みの置換基を例示するならば、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素など、また炭化水素基としてメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基など、さらには含フッ素アルキル基として前記アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたものを例示できる。ただし炭化水素基と含フッ素アルキル基の場合の炭素数は1～20程度が好ましく、さらに重合性の観点からは炭素数1～4が好適に採用される。特に含フッ素アルキル基を例示するならば、-CF<sub>3</sub>のトリフルオロメチル基、-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>のトリフルオロエチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロ

\*に説明する。

【0009】本発明に係る一般式(1)で表される特定のアクリレートは、分子内にフッ素とヒドロキシ基をヘキサフルオロイソプロパノール基として共存させたものである。まず、本発明に使用できる一般式(1)の单置体について説明する。

【0010】

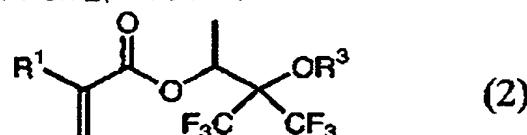
【化7】

※ロイソブロピル基、-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>のノナフルオロ-1-ブチル基などが例示できる。

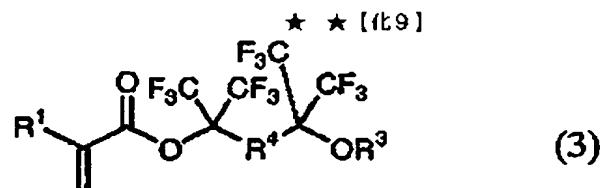
【0012】また、本発明の一般式(1)に使用できるR<sup>3</sup>は、直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素化されていてもよいし不飽和結合を含んでも良い。例えば、メチレン、エチレン、イソプロピレン、1-ブチレンなどの直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロブテン、シクロヘキサン、ノルボルネン、アダマンタン基などを含有する環状構造、フェニル基など、その構造は制限なく使用することができるが、特に好みの構造として、下記一般式(2)～(5)に具体例を示すような单置体が例示できる。

【0013】

【化8】



【0014】



【0015】

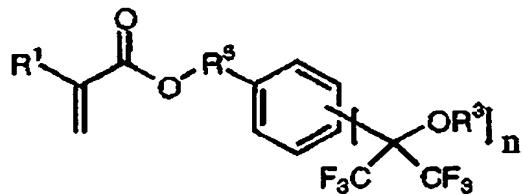
【化10】

(5)

特開2003-40840

7

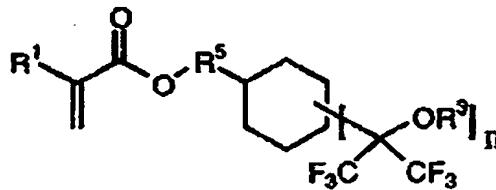
8



【0016】

(4)

\* \* 【化11】



(5)

【0017】ここでR<sup>1</sup>は、水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、融素、カルボニル等の結合を含んでも良い。その構造には特に制限はないが、最も簡単で高い透明性を有するヒドロキシ基が基本となる。その上で、使用目的により、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ベンジル基などの環状を有しても良い炭素数1～20程度の炭化水素基、また酸素原子を含むものとして、メトキシメチルエーテル、メトキシエトキシメチルエーテル等の鎖状エーテル基、テトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン等の環状エーテル基、芳香族として4-メトキシベンジル基、またカルボニル基を含むものとして、アセチル基、ビバロイル基、tert-ブリトキシカルボニル基、ベンゾイル基等を保護または修飾することが可能である。その目的としては、有機溶媒やアルカリ水溶液への溶解性、高いガラス転移点、ハンド耐熱性を目的とした架橋反応性、光酸発生剤によるポジ型感光性やエッキング耐性などの特徴を付与させることであり、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。

【0018】R<sup>1</sup>の炭素数1～20の炭化水素基としてメチレン、エチレン、イソプロピレン等の鎖状炭化水素基、シクロプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル、ノルボルネル、アダマンチル等の環状炭化水素基などが例示でき、その一部がフッ素、臭素、塩素等に置換されていても良い。また、酸素原子を含むものとして炭素数3～5の環状エーテル、炭素数1～20の直鎖、あるいは分岐アルキル基が例示できる。芳香族として、フェニル基、ジフェニルエーテル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジトリフルオロメチルフェニル基等が例示できる。さらにR<sup>1</sup>として不飽和結合を含有することも可能である。

【0019】また、R<sup>1</sup>の炭素数1～5の炭化水素基としてメチレン、エチレン、イソプロピレン、ブチレン、

イソブチレン、sec-ブチレン等の鎖状炭化水素基、シクロプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル、ノルボルネル、アダマンチル等の環状炭化水素基などが例示できる。

20 【0020】以下、一般式(1)～(5)で表されるα,β-不飽和エステルの合成法について説明する。本発明によればその合成法は特に制限されず、最終的に一般式(1)～(5)の単置体が生成できれば良いが、代表的な合成方法を例示するならば次に示す方法が挙げられる。

【0021】すなわち、一般式(1)～(5)で表されるα,β-不飽和エステルは、ヘキサフルオロアセトンを出発物質として誘導されるアルコール体とアクリル酸、メタクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、2-

30 -ノナフルオロ-*n*-ブチルアクリル酸等のα,β-不飽和カルボン酸、或いはアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド、2-ノナフルオロ-*n*-ブチルアクリル酸クロリド等のα,β-不飽和カルボン酸ハライドとの縮合反応から合成でき、また同様にヘキサフルオロアセトンから誘導した二重結合を有する化合物からも、磷酸、塩酸、メタシスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、及び植ケルイス酸存在下、アクリル酸、メタクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、2-ノナフルオロ-*n*-ブチルアクリル酸等のα,β-不飽和カルボン酸との付加反応からも合成できる。

【0022】各反応後の生成物の分離精製は慣用の方法で行はばよく、例えは濃縮、蒸留、抽出、再結晶、遠過、カラムクロマトグラフィー等を用いることができ、また二種類以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【0023】次に、本発明による高分子化合物について説明する。本発明によれば、一般式(1)～(5)に示す重合性単置体の単独重合または、一般式(1)～(5)の複数の組み合わせからなる共重合体、さらに共重合可能な他種の単置体との共重合体が使用可能であ

(5)

特開2003-40840

9

10

る。

【0024】本発明の一般式(1)～(5)に示す単置体と共重合可能な単置体を具体的に例示するならば、少なくとも、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、ステレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた1種以上の単置体が好適である。

【0025】オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

【0026】また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、シアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレートまたはメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらにシアノ基含有の上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

【0027】また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルのα位またはエステル部位に有したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、α位にシアノ基が導入されても良い。例えば、α位に含フッ素アルキル基が導入された単置体は、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、α位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基などが付与された単置体が好適に採用される。

【0028】一方、そのエステル部位がパーカルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素のn-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単置体の形で例示するならば、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1,1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルアクリレート、1,1,5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ベンチルアクリレート、1,1,2,2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルアクリレート、1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1,1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルメタクリレート、1,1,1,5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ベンチルメタクリレート、1,1,2,2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルメタクリレート。

【0029】ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単置体であって、これらは特に制限なく一般式(1)～(5)の単置体と共重合することが可能である。この際、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、αフルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステルま

(7)

特開2003-40840

11

たはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてディールス・アルダー(Diels Alder)付加反応を行ったノルボルネン化合物が好ましく採用される。

【0030】さらにスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンを付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 $\alpha$ 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。一方、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステルなどは、一般的に本発明による一般式(1)～(5)の単体との重合反応性が乏しいとされているが、その共重合比により導入することが可能であり、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有しても良いアルキルビニルエーテルであって、その水素の一部または全部がフッ素で置換されていても良い。またシクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素の一部または全部がフッ素で置換された単体も使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

【0031】また、これらの共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。本発明によれば、一般式(1)～(5)の単体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10～100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30～100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

【0032】そして、本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合法を説明する。

【0033】すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸滴重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作でねこなえばよい。

【0034】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系

12

化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルバーオキシビペラート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0035】重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重合の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20～200°Cが好ましく、特に30～140°Cが好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過または減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0037】本発明にかかる高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲が適切である。

【0038】次に本発明による応用分野について記述する。本発明はコーティング用途を基本としており、通常は本発明の高分子化合物を有機溶媒に溶解させて成膜させることで応用に供する。したがって、使用する有機溶媒としては高分子化合物が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノブロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、シオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオニ酸メチル、エトキシプロピオニ酸エチルなどのエステル類、キレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、バーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソブロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターベン系の石油ナフサ溶媒やバラ

(8)

特開2003-40840

13

フィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0039】本発明に係る反射防止材料としては、本発明による高分子化合物をガラス、プラスチック、液晶オパール、プラズマディスプレー・パネル、エレクトロルミネッセンスパネルなどの表面に極薄膜でコーティングしたものであり、単層または他の屈折率を有する薄膜と組み合わせて使用することもできる。反射防止性能を高めるためには高分子化合物の可視光波における屈折率を1.42以下にする必要があり、好ましくは1.4以下である。通常、フッ素含量が高いほど屈折率が低下するが、一方でフッ素含量が高まった場合、基材との密着性が低下する欠点がある。その場合、本発明による一般式(1)～(5)の单置体でR<sup>i</sup>が水素のアルコール側鎖の单置体を重合することで基材への密着性を高めることができる。本発明による反射防止膜の膜厚としては被コート物の屈折率によって異なるが、一般的に500から2000オングストロームの範囲である。

【0040】本発明に係る光デバイスとしては、波長650nmから1550nmの光導波路であり、好ましくは850nmから1550nmの半導体レーザーや通信用光ファイバーで用いられる光源において比較的透明な高分子化合物からなるものである。本発明によれば、コアとクラッドの2種類の屈折率を有した高分子化合物を本発明のコーティング材料から組み合わせて使用し、スラブ型などの形状に成膜してデバイス化する。すなわち、本発明による高分子化合物を光導波路のコア及びクラッドのいずれかあるいは両方に用いることで光導波路を作成できる。例えば、本発明による高分子化合物をコーティングすることできずクラッドを形成し、その上にクラッドより屈折率が高くなる本発明による高分子化合物をコーティングし、これにマスクを通してあるいは直接光を照射してバタン上に潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することによりバタンを形成しこの部分を光が通るコア部分とし、さらにその上部にコア部より屈折率が低くなる本発明による高分子化合物を塗布して熱や紫外線照射により上部クラッドを形成する方法により光導波路を作成することが可能である。

【0041】さらに別の導波路形成方法としては、最初に下部クラッド層、コア層の平坦膜を積み重ねた後、コア層をフォトレジスト工程によりパターン化した後、反応性イオンエッティングによりコアリッジを形成し、その後上部クラッドをかぶせて導波路構造とすることも可能である。その際には反応性イオンエッティングによりコアリッジを形成し、その後上部クラッドをかぶせて導波路構造とする方法も好ましく採用される。

【0042】光デバイスは、通常電気系デバイスや配線基板に実装する必要からハンダ耐熱性が必要とされているが、本発明によれば、一般式(1)～(5)の单置体でR<sup>i</sup>が水素のアルコール側鎖を使用し、かかるヒドロ

14

キシ基を架橋反応させることで必要な耐熱性を付与させることができある。使用できる硬化剤としては、ポリイソシアネート、エポキシ化合物、同一分子内に複数のカルボン酸を有する化合物などが使用できるが、これらの硬化剤は制限なく使用できる。また側鎖のヒドロキシ基に対して、アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらの酸クロライドをエステル化させることでネガ型光官能性高分子化合物とすることも可能である。その場合、光デバイス用途だけでなく、反射防止膜やレジスト用途など幅広い分野で使用することが可能となる。

【0043】本発明に係るレジストとしては、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物および酸発生剤を基本組成に含有するポジ型レジスト組成物が最も好ましい。特に最近の半導体の微細化に対応した193nmのArFエキシマレーザーや157nmに代表される真空紫外領域のF<sub>2</sub>レーザー用ポジ型レジストとして好適である。すなわち、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物は、一般式(1)～(5)のR<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>、R<sup>k</sup>が酸不安定基になるようにしたものであるが、その構造は特に制限なく使用可能である。一般的な酸不安定基としては、本発明の一般式(1)、(2)、(4)、(5)のR<sup>i</sup>がtert-ブチル構造などを有し酸によってそのエチル部位が切断される单置体、またR<sup>j</sup>がtert-ブチル基、tert-ブロキシカルボニル基、鎧状または環状エーテル基、環状構造を有するラクトン基などである。こういった单置体を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

【0044】本発明組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学增幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、含フッ素のスルホン酸誘導体や含フッ素スルホニルイミド誘導体などが好ましい。実際に使用する好ましい塩としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物100重量部に対して、通常0.5～20重量部の範囲で選ばれる。この量が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

【0045】本発明のレジストの使用方法としては、従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が

(9)

特開2003-40840

15

用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピンドルなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマーライター光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば①～⑩重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

【0046】本発明の応用分野は、さらに所望により複数性のある添加物、例えば付加的樹脂、ケンチャーライナー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、堵結剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

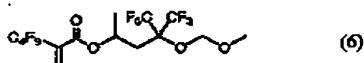
【0047】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。以下、合成例1～6の工程で本発明の高分子性单量体を合成した。

【0048】【合成例1】下記式(6)で示される $\alpha$ -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>アクリレートの合成

【0049】

【化12】



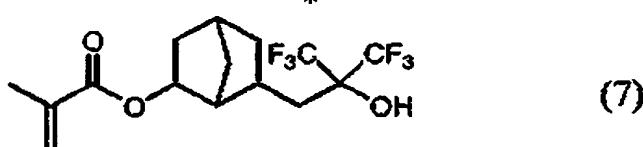
\* 【0050】窒素雰囲気下、50ml三口フラスコに室温で1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-(メトキシメチルエーテル)ペンタン-4-オール(1. 00g, 3. 70mmol)にトルエン(18. 5ml)を加え溶解させた。続いて0°Cで水素化ナトリウム(97. 7mg, 4. 07mmol)を加え、50°Cで2時間搅拌した。次に2-ノナフルオロ-2-ブチルアクリル酸クロリド(1. 26g, 4. 07mmol)のトルエン(1. 5ml)溶液を0°Cで滴下し、室温で7時間搅拌した。この反応溶液に、0°Cで過剰の酸和塩化アンモニウム水溶液を加え過剰の試薬を分解した後、大過剰のエーテルで希釈した。続いて有機層を酸和塩化アンモニウム水溶液、酸和炭酸水素ナトリウム水溶液、イオン交換水、酸和食塩水で洗浄した。得られた有機層を過剰の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

【0051】この混合物をシリカゲルカラムクロマト(酢酸エチル/n-ヘキサン=0/1～1/10)にて分離精製し、 $\alpha$ -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>アクリレート(1. 46g, 2. 69mmol)を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0052】【合成例2】下記式(7)で示されるメタクリレートの合成

【0053】

【化13】



【0054】窒素雰囲気下、50ml三口フラスコに室温で3-(5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール(5. 00g, 17. 11mmol)、メタクリル酸(1. 91g, 22. 24mmol)、ヒドロキノン(18. 8mg, 0. 17mmol)を混合した。続いて0°Cで濃硫酸(2. 52g, 25. 67mmol)を滴下し、70°Cで6時間搅拌した。次に0°Cで多量のイオン交換水を加え希釈後、過剰のジエチルエーテルで抽出し、有機層をイオン交換水、酸和食塩水で洗浄した。得られた有機層を過剰の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

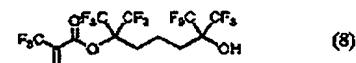
【0055】この混合物をシリカゲルカラムクロマト(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10～1/3)にて分離精製し、式(7)で示されるメタクリレート(4. 13g, 11. 46mmol)を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認

した。

【0056】【合成例3】下記式(8)で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートの合成

【0057】

【化14】



【0058】窒素雰囲気下、50ml三口フラスコに室温で1, 1, 1, 7, 7, 7-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)6-(トリフルオロメチル)ヘプタン-1, 6-シオール(3. 00g, 7. 97mmol)、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸(1. 45g, 10. 37mmol)、ヒドロキノン(8. 7mg, 0. 08mmol)を混合した。続いて0°Cで濃硫酸(1. 17g, 11. 96mmol)を滴下し、70°Cで15時間搅拌した。次に0°Cで多量のイオン交換水を加え希釈後、過剰のジエチルエーテルで抽出し、

(10)

特開2003-40840

17

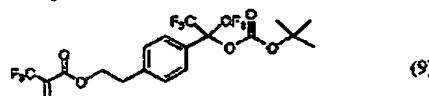
有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

【0059】この混合物をシリカゲルカラムクロマト（酢酸エチル/ $n$ -ヘキサン=1/15~1/5~1/2）にて分離精製し、式（8）で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート（1.63g, 3.26mmol）を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0060】【合成例4】下記式（9）で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートの合成

【0061】

【化15】



(9)

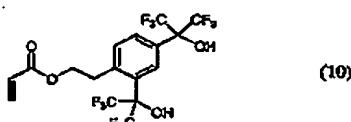
【0062】窒素雰囲気下、50m1三口フラスコに室温で4-(ヘキサフルオロイソブロピル-*tert*-ブトキシカルボニルエステル)フェネチルアルコール（1.00g, 2.57mmol）を塩化メチレン（25.7m1）に溶解させた。続いて0°Cでトリエチルアミン（1.10m1, 7.73mmol）を加えた後、0°Cで $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリ酸クロリド（0.61g, 3.86mmol）を滴下した。次に0°Cで4-ジメチルアミノピリジン（31.5mg, 0.26mmol）を加え、0°Cで20分間攪拌した。続いて反応液に適量のイオン交換水を加え、適量のジエチルエーテルで抽出した。次に有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄し、得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

【0063】この混合物を活性アルミナ（中性）カラムクロマト（酢酸エチル/ $n$ -ヘキサン=1/10）にて分離精製し、式（9）で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート（1.19g, 2.34mmol）を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0064】【合成例5】下記式（10）で示されるアクリレートの合成

【0065】

【化16】



(10)

【0066】窒素雰囲気下、50m1三口フラスコに室温で2,4-ジヘキサフルオロイソブロパノールフェニルアルコール（1.00g, 2.20mmol）、

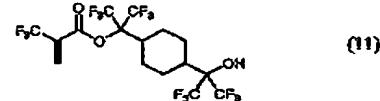
アクリル酸（0.24g, 3.30mmol）、ヒドロキノン（2.4mg, 0.02mmol）を混合した。続いて0°Cで濃硫酸（0.39g, 3.96mmol）を滴下し、70°Cで6時間攪拌した。次に0°Cで多量のイオン交換水を加え希釈後、適量のジエチルエーテルで抽出し、有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

【0067】この混合物をシリカゲルカラムクロマト（酢酸エチル/ $n$ -ヘキサン=1/10~1/1~3/1）にて分離精製し、式（10）で示されるアクリレート（0.91g, 1.80mmol）を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0068】【合成例6】下記式（11）で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートの合成

【0069】

【化17】



(11)

【0070】窒素雰囲気下、50m1三口フラスコに室温で4-(ヘキサフルオロイソブロパノール)シクロヘキサンエタノール（5.00g, 16.99mmol） $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸（1.85g, 22.09mmol）、ヒドロキノン（18.7mg, 0.17mmol）を混合した。続いて0°Cで発煙硫酸（30%SO<sub>3</sub>）（6.80g, 25.48mmol）を滴下し、70°Cで5時間攪拌した。次に0°Cで多量の氷水を少量ずつ加え希釈後、適量のジエチルエーテルで抽出し、有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。この混合物をシリカゲルカラムクロマト（酢酸エチル/ $n$ -ヘキサン=1/10~1/2）にて分離精製し、式（11）で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート（6.15g, 14.78mmol）を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0071】【合成例7】下記式（12）で示される $\alpha$ -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>アクリレートのホモポリマーの合成

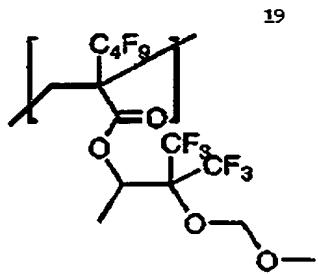
【0072】

【化18】

(11)

特開2003-40840

26

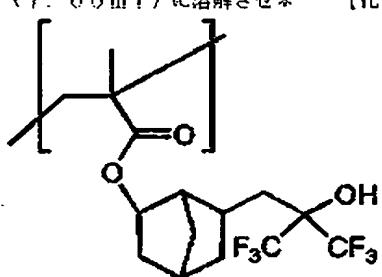


(12)

\*た。次に-78°Cで、1, 1-ジフュニルヘキシルリチウムテトラヒドロフラン溶液(0.5mol%)を滴下し、-78°Cで12時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを通過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式(12)で示されるホモポリマー(0.91g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算でMn/Mw=6000/11000であった。

【0074】[合成例8] 下記式(13)で示されるメタクリレートのホモポリマーの合成

【0075】  
【化19】



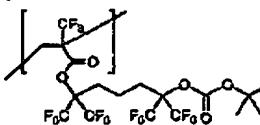
(13)

【0073】アルゴン雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(6)の $\alpha$ -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>アクリレート(1.00g)をテトラヒドロフラン(7.00ml)に溶解させ\*

【0076】室素雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(7)のメタクリレート(1.00g)をテトラヒドロフラン(1.00g)に溶解させた。次に室温で、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アジビスイソブチロニトリル(2.2mg, 0.5mol%)を加え66°Cで24時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを通過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式(13)で示されるホモポリマー(0.88g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算でMn/Mw=30000/80000であった。

【0077】[合成例9] 下記式(14)で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートのホモポリマーの合成

【0078】  
【化20】



【0079】式(8)で表される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートの単独重合体を得るに当たり、末端の酸性アルコールの保護を行った。

【0080】室素雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(8)の $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート(1.60g, 3.21mmol)を塩化メチレン(16.0ml)に溶解させた。次に0°Cで2.6-ル

チジン(0.75ml, 6.42mmol)を加え、0°Cでジ-tert-ブトキシカルボネート(0.84g, 3.85mmol)を加えり0°Cで3時間攪拌した。この反応液に適量のイオン交換水加えた後、適量のジエチルエーテルで抽出し、有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバボレーターにて減圧濃縮した。

【0081】この混合物をシリカゲルカラムクロマト(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10)にて分離精製し、式(8)のtert-ブトキシカルボニルエスチル体(1.79g, 2.99mmol)を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0082】統いて重合反応を行った。

【0083】アルゴン雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(8)のtert-ブトキシカルボニルエスチル体(1.00g)をテトラヒドロフラン(7.00ml)に溶解させた。次に-78°Cで、1, 1-ジフュニルヘキシルリチウムテトラヒドロフラン溶液(0.5mol%)を滴下し、-78°Cで12時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを通過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式(12)で示されるホモポリマー(0.83g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算でMn/Mw=12000/21000であった。

【0084】[合成例10] 下記式(15)で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートのホモポリマー

の合成  
[0085]

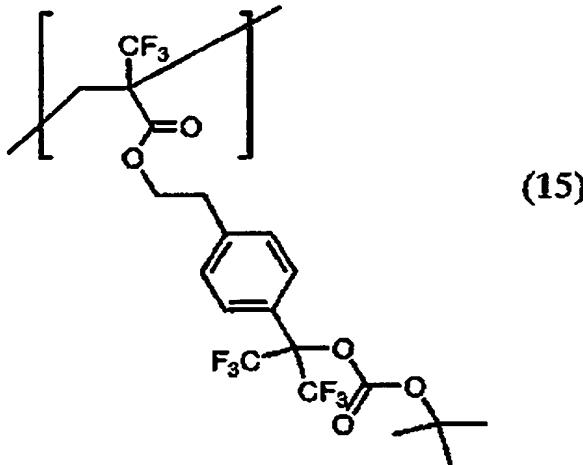
21

(12)

特開2003-40840

22

\*【化21】

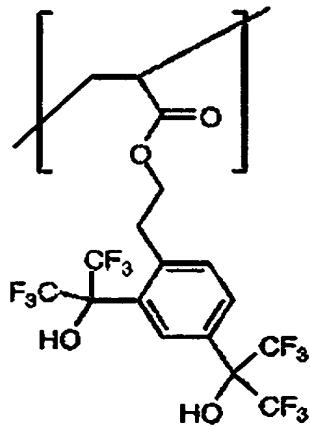


(15)

[0086] アルゴン雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(9)の $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート(1.00g)をテトラヒドロフラン(7.00ml)に溶解させた。次に-78°Cで、1,1-ジフュニルヘキシリチウムテトラヒドロフラン溶液(0.5ml 0.1%)を滴下し、-78°Cで12時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを滤過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式(15)で示されるホモポリマー(0.90g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 14000/19000$ であった。

[0087] 【合成例11】 下記式(16)で示されるアクリレートのホモポリマーの合成

[0088]  
【化22】

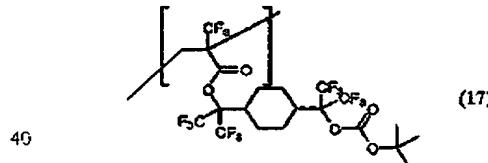


(16)

[0089] 窒素雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(10)のアクリレート(1.00g)をテトラヒドロフラン(1.00g)に溶解させた。次に室温で、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(0.2mg, 0.5mol%)を加え66°Cで24時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを滤過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式(16)で示されるホモポリマー(0.78g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 90000/150000$ であった。

[0090] 【合成例12】 下記式(17)で示される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートのホモポリマーの合成

[0091]  
【化23】



[0092] 式(11)で表される $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレートの単独重合体を得るに当たり、末端の酸性アルコールの保護を行った。窒素雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で式(11)の $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート(2.00g, 4.80mmol)を塩化メチレン(24.0ml)に溶解させた。次にりん酸(2,6-ルチジン(1.23ml, 10.57mmol))を加え、0°Cでジ-tert-ブトキシジカルボネート(1.57g, 7.2mmol)を加え

(13)

特開2003-40840

23

24

0°Cで4時間攪拌した。この反応液に過量のイオン交換水加えた後、過量のジエチルエーテルで抽出し、有機層をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を過量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮した。この混合物をシリカゲルカラムクロマト（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10）にて分離精製し、式（11）のtert-ブトキシカルボニルエスチル体（2.01g、3.88mmol）を得た。得られた化合物について核磁気共鳴法より上記構造を有することを確認した。

【0093】 続いて重合反応を行った。

【0094】 アルゴン雰囲気下、20mL丸底フラスコに室温で式（11）のtert-ブトキシカルボニルエスチル体（1.00g）をテトラヒドロフラン（7.0\*

\*0mL）に溶解させた。次に-78°Cで、1,1-ジフェニルヘキシリチウムテトラヒドロフラン溶液（0.5mL 1%）を滴下し、-78°Cで12時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを遠過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式（17）で示されるホモポリマー（0.92g）を得た。尚、分子量はポリスチレン換算でMn/Mw=140000/180000であった。

10 【0095】 以下、表1に合成例7から合成例12のホモポリマーの合成結果をまとめた。

【0096】

【表1】

|      | 合成例7  | 合成例8  | 合成例9  | 合成例10 | 合成例11  | 合成例12  |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 合成例1 | 100   |       |       |       |        |        |
| 合成例2 |       | 100   |       |       |        |        |
| 合成例3 |       |       | 100   |       |        |        |
| 合成例4 |       |       |       | 100   |        |        |
| 合成例5 |       |       |       |       | 100    |        |
| 合成例6 |       |       |       |       |        | 100    |
| 収率%  | 91    | 88    | 83    | 90    | 76     | 92     |
| Mn   | 6000  | 30000 | 12000 | 14000 | 90000  | 140000 |
| Mw   | 11000 | 90000 | 22000 | 19000 | 150000 | 180000 |
| 差異性  | ○     | ○     | ○     | ○     | ○      | ○      |

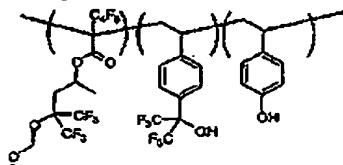
【0097】 [合成例13～19]

【合成例13】 合成例1で得られた重合性单体を（1.00g、40モル%）、4-（ヘキサフルオロイソブロバノール）スチレン（0.62g、50モル%）、ヒドロキシスチレン（0.0055g、10モル%）、酢酸ブチル（1.6.3g）を窒素雰囲気下、150mLのステンレス製オートクレーブに仕込み、室温で、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル（0.2mg、0.2mL 1%）を加え66°Cで24時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈殿した後、ポリマーを遠過回収した。得られたポリマーを80°Cオーブンで12時間減圧乾燥し、式（18）で示される共重合体（1.11g）を得た。ここで得られた高分子化合物を合成例13とする。尚、分子量はポリス

チレン換算でMn/Mw=8000/14000であった。

【0098】

【化24】



(18)

【0099】 以後、同様な方法により、表2に示す組成で合成例14～19を行った。

【0100】

【表2】

(14)

特開2003-40840

25

26

|                   | 合成例<br>13 | 合成例<br>14 | 合成例<br>15 | 合成例<br>16 | 合成例<br>17 | 合成例<br>18 | 合成例<br>19 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 合成例1              | 40        |           |           |           |           |           |           |
| 合成例2              |           | 96        |           |           |           |           |           |
| 合成例3              |           |           | 90        |           |           |           |           |
| 合成例4              |           |           |           | 70        |           |           |           |
| 合成例5              |           |           |           |           | 60        |           | 50        |
| 合成例6              |           |           |           |           |           | 50        |           |
| ZnCl <sub>2</sub> |           | 6         |           |           |           |           |           |
| HFIB              |           |           |           |           |           |           | 50        |
| 'BuA              |           |           |           |           | 5         |           |           |
| HEMA              |           |           |           |           | 5         |           |           |
| MADDA             |           |           |           |           | 30        |           |           |
| 3PMA              |           |           | 10        |           |           |           |           |
| HSt               | 10        |           |           |           |           |           |           |
| HFIPSt            | 50        |           |           |           |           |           |           |
| VAc               |           | 20        |           |           |           |           |           |
| HFIP-NB           |           |           |           | 80        |           |           |           |
| HA                |           |           |           |           |           | 40        |           |
| CHVE              |           |           |           |           |           | 10        |           |
| CoFeVE            |           | 20        |           |           |           |           |           |
| 收率%               | 68        | 35        | 67        | 63        | 88        | 66        | 59        |
| Mn                | 8000      | 35000     | 25000     | 6000      | 19000     | 40000     | 19000     |
| Ms                | 14000     | 90000     | 120000    | 9000      | 20000     | 74000     | 23000     |
| 溶解性               | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |

表中の略号は以下の化合物を表す。

HFIB : ベンツオロイソブチジ

'BuA : 2-ブチルアクリレート

HEMA : ヒドロキシメチルアクリレート

MADDA : マダダアクリレート

3PMA : 2,2,2-トリフルオロチルアクリレート

HSt : 4-ヒドロキシステレン

HFIP-NB : 3-(5-ビンジロ[2,2,1]2-ヘプチニル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-ブチノール

VAc : ビニル酸

HFIP-NB : 3-(5-ビンジロ[2,2,1]2-ヘプチニル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-ブチノール

HA : ハイドロキシ酸

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

CoFeVE : IH, IH, 2H-バーフルオロ-オクチルビニル-7H-

【0101】[実施例1～3]合成例8、14、15で得られた高分子化合物100重量部(以下、部という)をメチルイソブチルケトンに溶解させ約30%の固形分濃度になるように調製した。次に前記の高分子化合物溶液中の高分子100部に対し10重量部の割合でサイメル303(フルメトキシ化メラミン樹脂、三井サイアヌミド社製)を加え、良く混合し、合成例8、14、15の高分子化合物に対し、実施例1、2、3のコーティング液を調製した。

【0102】これらをガラス板上に展開させ、50ミクロンのフィルムを作製した。自然乾燥1時間後、100°Cの熱風乾燥機で30分、強制乾燥し、架橋反応を促進させた。これらの屈折率をアップ屈折計で測定したところ、実施例1、2、3に対し、それぞれ、1.38、1.36、1.36であった。なお、キシレンによるラビング試験30往復を行ったところ、表面性に大きな変化は確認できなかった。次いで、上記の約30%の溶液に対し、さらに希釈を行いし約2%の濃度になるようにしてからスピンコート法にて膜厚が950～1200オ

ングストロームになるようにガラス基板上にコーティングした。どの溶液もはじくことなく、均一にスピンコートできた。10分の自然乾燥後100°Cで1時間熱処理を行い、ガラス板の反射率を測定したところ、650nmの波長域に対し、実施例1、2、3に対し1.5%、0.9%、3.1%と高レベルな反射防止性能が見られた。

【0103】[実施例4、5]合成例12で得られた高分子化合物100重量部(以下、部という)をメチルイソブチルケトンに溶解させ約30%の固形分濃度になるように調整した。次に前記の高分子化合物溶液中の高分子100部に対し15重量部の割合でサイメル303を添加し、実施例4のコーティング液を調製した。また実施例5では、合成例12の30%溶液を硬化剤を添加せずにそのまま使用した。

【0104】これらを100ミクロンの厚みを有するポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)上に展開し、自然乾燥1時間後、100°Cの熱風乾燥機で30分、強制乾燥した。これらの屈折率をアップ屈折計で測

(15)

特開2003-40840

27

定したところ、実施例4、5に対し、それぞれ、1、3、7、1、3.6であった。なお、キシレンによるラビング試験30往復を行ったところ、実施例4は表面性に大きな変化は確認できなかった。実施例5に関しては、表面が白化したが、耐溶剤性が不要の応用に関しては使用できるものと判断した。

【0105】次いで、上記の約30%の溶液に対し、さらに希釈を行いし約2%の濃度になるようにしてからフローコート法にて膜厚が95.0～120.0オングストロームになるようにPET上にコーティングした。どの溶液もはじくことなく、均一にコートできた。10分の自然乾燥後130°Cで30分間熱処理を行い、反射率を測定したところ、650nmの波長域に対し、実施例4、5に対し1、1%、0、8%と高レベルな反射防止性能が見られた。

【0106】【実施例6】合成例19で得られた高分子化合物1.00g、サイメル303を12gをメチルイソブチルケトン25.0gに溶解させた後、6インチのシリコンウェハー上にスピンドルコート法で25ミクロンの厚みになるようにコーティングし、自然乾燥後150°Cで30分間熱処理を行うことで下部クラッド層を作製した。この硬化物の屈折率は波長1.55μmで1.40であった。次いで、合成例11で得られた高分子化合物1.0g、サイメル303を12gをメチルイソブチルケトン25.0gに溶解させた後、下部クラッドの上にスピンドルコート法で約10ミクロンの厚みになるようにコーティングし、自然乾燥後150°Cで30分間熱処理を行うことでコア層を作製した。この硬化物の屈折率は波長1.55μmで1.44であった。次にフォトレジストを塗布後UV照射し露光してパターン化し、そのレジストをマスクにしてドライエッティング加工してY分歧導波路パターンを有するコアリッジを得た。その後、このリッジパターンに下部クラッドに用いた高分子化合物を塗布して同様条件で熱硬化し、光導波路を作製した。この光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、挿入損失を測定したところ、波長1.3μmで0.1%。

28

\* 5dB以下、1.55μmで1.5dB以下であった。また、挿入損失の偏波依存性は波長1.3μmでもり、1dB以下であった。また180°Cの高温下でも顕著な損失増加はなく、十分な耐熱性があった。

【0107】この他、光回路の基本回路である方向性結合器、スターカップラー、光導波路型グレーティングリング共振器、M×N台分歧等が作製可能であった。またPOF用の各種導波路素子、スターカップラー、Y分歧などの作製も可能であった。

10 【実施例7～11】合成例1、10、13、16、17の高分子化合物をプロピレングリコールモノメチルアセテートに溶解させ、固形分10%になるように調整した。さらに高分子化合物1.00重畳部に対して、みどり化学製トリフェニルスルホニウムトリフレートを2重畳部になるように溶解し、実施例7、8、9、10のレジスト溶液を調整した。これらをスピンドルコートし、膜厚1.00ナノメータの光透過率を波長157nmにて測定したところ、合成例1、10、13、16、17に対し、それぞれ6.8%、5.6%、5.2%、6.0%、4.9%であり、真空紫外域の波長で高い透明性を発現した。

【0108】次いで、全レジスト溶液を孔径0.2マイクロメーターのメンブランフィルターでろ過した後、シリコンウェハー上にスピンドルコートし膜厚25.0ナノメータのレジスト膜を得た。110°Cで60秒ブリーフを行った後、KrFエキシマレーザーマイクロスキャナーを用い、248nmでの露光を行ったのち、120°Cでポストエクスポーラーベークを60秒間行った。その後、2.38重畳%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23°Cで1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0109】その結果、実施例7、8、9、10、11に対し、それぞれ、感度2.3、1.4、1.7、1.2、2.1mJ/cm<sup>2</sup>であった。またどの場合も解像度220ナノメータのライン&スペースが解像され、パターン形状も良好で現像欠陥もほとんど見られなかった。

#### フロントページの続き

(72)発明者 前田 一彦  
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1  
セントラル硝子株式会社  
(72)発明者 稲久 賢治  
山口県新南陽市政所4丁目6-6-301  
(72)発明者 荒井 昭治  
山口県徳山市追石3丁目8番52号

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB46 AB78 BJ20  
BJ50 BM10 BM71 BN10 BP10  
KC14 KE00 KE20 KP10  
4J100 AA00Q AA02Q AA03Q AB02Q  
AC21Q AE00Q AL03Q AL08P  
AL71P AR11Q BA03P BA04P  
BB18P BC43P CA01 CA04  
JA38